

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04198303
PUBLICATION DATE : 17-07-92

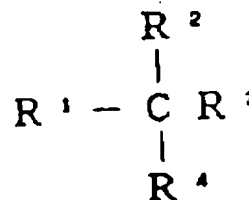
APPLICATION DATE : 27-11-90
APPLICATION NUMBER : 02327394

APPLICANT : SANYO CHEM IND LTD;

INVENTOR : OSUMI TATSUYA;

INT.CL. : C08F 4/00

TITLE : POLYMERIZATION INITIATOR AND
POLYMERIZATION PROCESS



ABSTRACT : PURPOSE: To provide a radical polymerization initiator expressed by a specific formula, having living radical polymerization initiation performance, giving a polymer having high molecular weight and narrow molecular weight distribution and useful for the production of a polymer containing various functional groups introduced to the terminals.

CONSTITUTION: The objective polymerization initiator is expressed by formula
[R¹ is (substituted) aliphatic hydrocarbon group, (substituted) alicyclic hydrocarbon group or (substituted) aromatic hydrocarbon group; R² to R⁴ are (substituted) aromatic hydrocarbon group].

COPYRIGHT: (C) JPO

1, 3, 46
11-14, 16, 18
20, 21

Titre

New hydrocarbon, ketone and ether type radical polymerisation initiators - used for living radical polymerisation of vinyl monomer and prodn. of block and/or graft type polymers

Données de publication

N° publication

J04198303 A 920717 DW9235 C08F-004/00 019pp

N° priorité

90JP-327394 901127

N° dépôt

90JP-327394 901127

Nb. pays couverts

001

Nb. publications

1

Termes supp.

VINYL]

CIB

C08F-004/00

Résumé

Basic

J04198303 Radical polymerisation initiators of formula (I) are new. Also claimed are radical polymerisation initiators of formula (II), (III) or (IV) and high mol. type radical polymerisation initiators of formula (VII), (VIII), (IX), or (X). In the formulae, R1, R5 and R6 are each opt. substd. aliphatic hydrocarbon, opt. substd. alicyclic hydrocarbon or opt. substd. aromatic hydrocarbon gps., and R2-R4 are each opt. substd. aromatic hydrocarbon gps.

Pref., R2, R3 and R4 are opt. substd. phenyl or opt. substd. naphthyl, R1 are aliphatic, alicyclic or aromatic hydrocarbon gps. substd. by carboxyl, sulphonyl, sulphonium, anhydrous carboxyl, formly, CN, isocyanate, OH, NH2, NO2, halo, glycidyl, triphenylmethoxy or/and triphenylmethylmercapto gp., or substd. by at least one gp. of formulae (V) through (X). R2-R4 are phenyl or naphthyl substd. by NO2, sulphonyl, sulphonium, CN, carboxyl, and/or halo, etc.

Cpds. (I) - (IV) (Initiators A) are used for living radical polymerisation of vinyl monomers (claimed). Cpds. (VII) - (X) (Initiators B) are used for prodn. of polymer compsns. comprising block and/or graft type polymers by reaction of vinyl monomers with the initiators (claimed). The polymers obtd. by using Initiators (A) have narrow mol.wt. distribution and may contain various functional gps. at the ends. The block and/or graft polymers are obtd. in high yield by using Initiators B. The polymer compsns. are useful as high functional polymers.

(Dwg.0/0)

Déposant & Inventeur(s)

Déposant

(SANN) SANYO CHEM IND LTD

Codes d'accès

Numéro

92-289036 [35]

No. Sec.

C92-128616

Codes

Codes manuels

A02-A03 E07-A03B E10-A01 E10-A09B1 E10-A14 E10-A15 E10-B02 E10-B04 E10-C02 E10-C03 E10-C04 E10-E02 E10-E04 E10-F02 E10-G01 E10-G02 E10-G03 E10-H01 E10-H02 E10-J02A E10-J02B4 E10-J02D

Classes Derwent

A14 A60 E19

Codes de mise à jour

Code maj Basic

9235

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑩ 公開特許公報(A) 平4-198303

⑩ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑩ 公開 平成4年(1992)7月17日

C 08 F 4/00

MEF

8016-4J

審査請求 未請求 請求項の数 20 (全19頁)

⑩ 発明の名称 重合開始剤および重合方法

⑩ 特 願 平2-327394

⑩ 出 願 平2(1990)11月27日

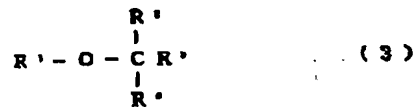
⑩ 発 明 者 大 隅 辰 也 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑩ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

⑩ 特 願 平2-327394

で示されるラジカル重合開始剤

3. 一般式

(式中、R¹、R²、R³、R⁴は各々、請求項1記載のR¹、R²、R³、R⁴と同様の基を表す。)

で示されるラジカル重合開始剤

4. 一般式

(式中、R¹、R²、R³、R⁴は各々、請求項1記載のR¹、R²、R³、R⁴と同様の基を表す。)

で示されるラジカル重合開始剤

5. R¹、R²、R³、R⁴各々が(置換)フェニル基または(置換)ナフチル基である請求項1~4のいずれか記載の開始剤6. R¹がカルボキシル基、スルホニル基、スルホニウム基、置換カルボキシル基、カルミル基、シア

1. 発明の名称

重合開始剤および重合方法

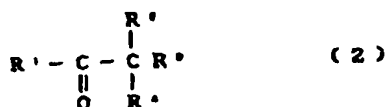
2. 特許請求の範囲

1. 一般式

【式中、R¹は(置換)脂肪族炭化水素基、(置換)脂肪族芳香族炭化水素基または(置換)芳香族炭化水素基、R²、R³、R⁴は各々(置換)芳香族炭化水素基を表す】

で示されるラジカル重合開始剤

2. 一般式

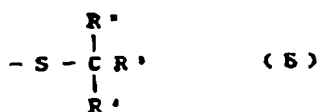
(式中、R¹、R²、R³、R⁴は各々、請求項1記載のR¹、R²、R³、R⁴と同様の基を表す。)

特開平4-198303(2)

ノ基、イソシアナト基、ヒドロキシ基、アミノ基、ケチミン基、ニトロ基、ハロゲン原子、グリシジル基、トリフェニルメチルカチン基及びトリフェニルメチルメルカプト基から選ばれる一種以上の基で置換された、脂肪族炭化水素基、脂環式脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基である請求項1-5のいずれか記載の開始剤。

7. R¹が、下記一般式(5)~(10)で示される基のうちのいずれか一種以上の基、一種以上で置換された、脂肪族炭化水素基、脂環式脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基である請求項1~6のいずれか記載の開始剤。

一般式

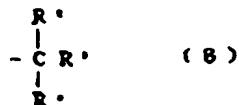


一般式



(置換)芳香族炭化水素基を表す。]

8. R¹が、一般式



(式中、R¹、R²、R³は各々、請求項1記載のR¹、R²、R³と同様の基を表す。)

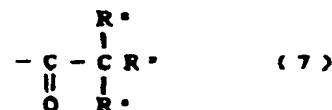
で示される基である請求項1~6のいずれか記載の開始剤。

9. R¹、R²、R³各々が、ニトロ基、スルホニル基、スルホニウム基、シアノ基、カルボキシル基、カルボキシル基及びハロゲン原子から選ばれる一種以上の基で置換された、フェニル基またはナフチル基である請求項1~8のいずれか記載の開始剤。

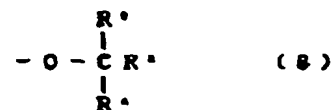
10. 請求項1~8のいずれか記載の開始剤を用いて重合することを特徴とするビニルモノマーの重合方法。

11. 一般式

一般式



一般式



一般式

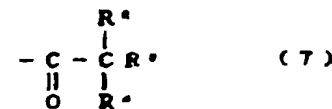


[(5)~(9)の各式中、R¹、R²、R³は各々、請求項1記載のR¹、R²、R³と同様の基を表す。]

一般式



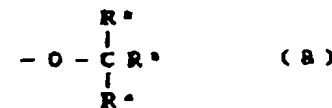
[式中、R¹、R²は各々、(置換)脂肪族炭化水素基、(置換)脂環式脂肪族炭化水素基または



(式中、R¹、R²、R³は各々、請求項1記載のR¹、R²、R³と同様の基を表す。)

で示される基を末端及び/または側鎖に一種以上有する重合体からなることを特徴とする高分子ラジカル重合開始剤。

12. 一般式



(式中、R¹、R²、R³は各々、請求項1記載のR¹、R²、R³と同様の基を表す。)

で示される基を末端及び/または側鎖に一種以上有する重合体からなることを特徴とする高分子ラジカル重合開始剤。

13. 一般式

特開平4-198303 (S)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は各々、請求項1記載の R^1 、 R^2 、 R^3 と同等の基を表す。)

で示される基を末端及び/または側鎖に一個以上有する重合体からなることを特徴とする高分子型ラジカル重合開始剤。

14.該重合体がポリオレフィン系重合体、ポリアルキレンオキソド系重合体、ポリエステル系重合体、ポリアミド系重合体及びポリウレタン系重合体から選ばれる一種以上の重合体である請求項11～13のいずれか記載の開始剤。

15. R^1 、 R^2 、 R^3 各々が(置換)フェニル基または(置換)ナフチル基である請求項11～14のいずれか記載の開始剤。

16. R^1 、 R^2 、 R^3 各々が、ニトロ基、スルホニル基、スルホニウム基、シアノ基、カルボキシル基、カルボキシニウム基及びハロゲンの中から選ばれる一種以上の基で置換された、フェニル基または

20.請求項11～19のいずれか記載の開始剤とビニルモノマーを反応させることを特徴とするブロック及び/またはグラフト型重合体からなる重合体組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、リビングラジカル重合開始剤、それを用いたビニルモノマーのリビングラジカル重合方法及び、重合により得られるブロック及び/またはグラフト型重合体からなる重合体組成物に関する。

【従来の技術】

リビングラジカル重合開始剤を有する重合開始剤としては、フ。ニルアゾトリフェニルメタンに関する研究報告【大蔵省、第99-7147(Polymer Bulletin) 16巻、277-284頁(1985)】、及びテトラエチルチタニウムジスルフィド等に関する研究報告【大蔵省、第99-7147(Polymer Bulletin) 7巻、45-50頁(1982)】がある。同論文等では、開始剤を用いて、アルキルメタクリレートとスチレン

ナフチル基である請求項11～15のいずれか記載の開始剤。

17.一般式



(式中、 R^1 、 R^2 は各々、(置換)脂肪族炭化水素基、(置換)脂肪族酸素炭化水素基または(置換)芳香族炭化水素基を表す。)

で示される基を末端及び/または側鎖に一個以上有する重合体からなることを特徴とする高分子型ラジカル重合開始剤。

18.該重合体が、ポリオレフィン系重合体、ポリアルキレンオキソド系重合体、ポリエステル系重合体、ポリアミド系重合体及びポリウレタン系重合体から選ばれる一種以上の重合体である、請求項17記載の開始剤。

19. R^1 、 R^2 各々が、炭素数1～10の炭化水素基である請求項17または18のいずれか記載の開始剤。

とのブロック共重合体を合成したことが報告されている。

【発明が解決しようとする課題】

上記、各開始剤を用いるリビングラジカル重合の場合、①分子量が大きい重合体を目的とする場合、分子量分布が広がる、②重合体の末端に導入できる官能基はフェニル基、トリフェニルメチル基及びジエチルジチオカルバミル基のみであり、機能性高分子としての選択の幅が狭い、③重合速度があまり大きくない、④グラフト体が得られない、⑤ビニルモノマーどうし以外のブロック体が得られない、などの問題があった。

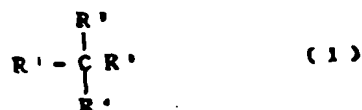
【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記問題点がなく、且つリビングラジカル重合開始剤を有する重合開始剤及びそれを用いたビニルモノマーのリビングラジカル重合方法について鋭意検討した結果、本発明に到達した。即ち本発明は、下記【1】～【4】により構成されている。

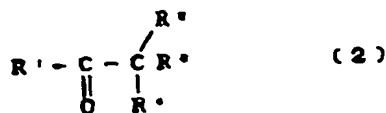
【1】ラジカル重合開始剤：

特開平4-198303(4)

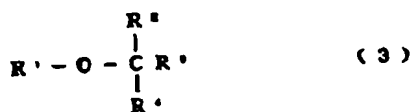
一般式



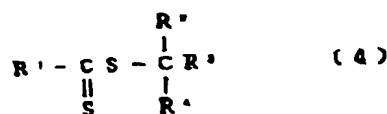
一般式



一般式



または一般式



【上記各式中、 R^1 は(置換)脂肪族炭化水素基、(置換)脂肪族脂肪族炭化水素基または(置換)芳香族炭化水素基を、 R^2 、 R^3 は各々(置換)芳香族炭化水素基を表す】

または一般式



【式中、 R^1 、 R^2 は各々、一般式(10)中の R^1 、 R^2 と同様の基を表す】

で示される基を置換及び/または側鎖に二個以上有する重合体からなることを特徴とする高分子型ラジカル重合開始剤。

【4】ブロック及び/またはグラフト重合体組成物の製造方法:

【3】の高分子型ラジカル重合開始剤とビニルモノマーを反応させることを特徴とするブロック及び/またはグラフト型重合体からなる重合体組成物の製造方法。

本発明において、一般式(1)〜(4)において、 R^1 で示される基としては、以下の①〜③に例示するものがあげられる。

①炭素数1〜30の飽和または不飽和脂肪族炭化水素基(メチル基、エチル基、イソプロピル基、

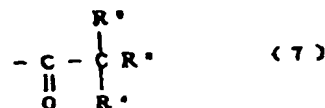
で示されるラジカル重合開始剤。

【2】ビニルモノマーの重合方法:

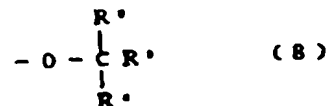
【1】のラジカル重合開始剤を用いるビニルモノマーの重合方法。

【3】高分子型ラジカル重合開始剤:

一般式



一般式



一般式



【上記各式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は各々一般式(1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 と同様の基を表す】

テチル基、2-エチルヘキシル基、ステアリル基、イソプロピル基、1-イソブチル基、1-ドデシル基、2-エチルヘキシル-2-イル基等)。

②炭素数3〜30の飽和または不飽和脂肪族炭化水素基(シクロプロピル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、エチリデンノルボルニル基、2-シクロヘキシルエチル基、3-シクロヘキシル基等)。

③炭素数6〜30の飽和または不飽和芳香族炭化水素基[フェニル基、4-エチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、ナフチル基、ベンジル基、4-メチルベンジル基、ナフチルメチル基、ベンジル基、3-フェニルプロピル基、ジフェニルメチル基、2,2-ジフェニルプロピル基、トリフェニルメチル基、トリフェニルエチル基、トリ(4-メチルフェニル)メチル基、ジフェニル(4-メチルフェニル)メチル基、トリ(4-メチルフェニル)メチルプロピル基等]。

④置換脂肪族炭化水素基、[カルボキシメチル基、1,2-ジカルボキシエチル基、ナトリウム

特開平4-198303(5)

カルボキシルメチル基、1、2-ジ(ナトリウムカルボキシル)エチル基、2-ペーオキシカルボキシル-2-メチルエチル基、ジチオカルボキシルエチル基、1-チオカルボキシル-2-カルボキシルエチル基、2-スルホエチルエチル基、2-ナトリウムスルホニウムエチル基、飽和1、2-ジカルボキシルエチル基、メトキシカルボキシルエチル基、1-エトキシカルボキシル-2-カルボキシル基、ホルミルエチル基、クロロホルミルメチル基、カルバモイルメチル基、N、N-ジメチルカルバモイルメチル基、N、N-ジエチルジチオカルバモイル基、シアノエチル基、1、2-ジシアノエチル基、8-イソシアノヘキシル基、シアナトメチル基、8-イソシアナトヘキシル基、チオシアナトエチル基、チオイソシアナトエチル基、ホルミルプロピル基、2-チオホルミルエチル基、エチルカルボキシルエチル基、エチルチオカルボキシルエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2、3-ジヒドロキシプロピル基、メルカプトメチル基、ヒドロペルオキシルプロピル基、アミノエ

チル基、リメチルアミノエチル基、マレイリルイミノエチル基、3-(2-プロペナミノ)プロピル基、エトロプロピル基、メトキシエチル基、グリシジル基、2、3-ジグリシジルプロピル基、アセチルアセトキシ基、エチルメルカプトエチル基、プロセプロピル基、イソプロピルジアゾプロピル基、プロピルヒドラリノエチル基、フェノキシエチル基、フェニルメルカプトメチル基、カルボキシルフェニルプロピル基、ジフェニルメトキシメチル基、フェノキシメチル基、3-(トリフェニルメトキシ)プロピル基、トリフェニルアミノプロピル基、ジフェニルメチルメルカプトエチル基、トリフェニルメチルメルカプトエチル基、2-フェノキシカルボキシルエチル基、トリ(4-ニトロフェニル)メチルメルカプトエチル基、トリ(4-スルホエチルフェニル)メチルメルカプトエチル基、トリ(4-ナトリウムスルホエチルフェニル)メチルメルカプトエチル基、ジフェニルナフチルメチルメルカプトエチル基、2、3-ビス(トリフェニルメチルメルカプト)プロピル

基、2-ニトロ-3-(トリフェニルメチルメルカプト)プロピル基、3、6、8-トリ(トリフェニルメチルメルカプト)デシル基、5-トリフェニルメチルメルカプト-3-トリフェニルメチルメルカプトメチルベンチル基、2、3、4-トリ(トリ(4'-ニトロフェニル)メチルメルカプト)ブチル基、等]。

④置換脂肪族水素基【カルボキシシクロヘキシル基、イソシアノシクロヘキシルメチル基、2、5-ジイソシアナトシクロヘキシル基、メトキシシクロヘキシルプロピル基、4-トリフェニルメチルシクロヘキシル基、2、5-オキサシクロヘキシル基、2-メトキシノルボルネン基、トリ(4-エトロフェニル)メチルメルカプトシクロヘキシル基、等]。

⑤置換芳香族水素基【4-トリフェニルメチルメルカプトフェニル基、ジフェニルナフチルメチルメルカプトエチルベンチル基、4-カルボキシフェニル基、トリ(4-カルボキシルフェニル)メチル基、トリ(4-ナトリウムカルボキシ

フェニル)メチル基、4-ペーオキシカルボキシルベンチル基、ジチオカルボキシルフェニル基、4-スルホニルベンチル基、トリ(4-スルホエチルフェニル)メチル基、4-ナトリウムスルホエチルフェニル基、メトキシカルボキシルフェニル基、2-フェニルオキシカルボキシルフェニル基、4-ホルミルフェニル基、クロロホルミルベンチル基、カルバモイルフェニル基、4-シアノフェニル基、2、4-ジシアノフェニル基、ジフェニル(4-シアノフェニル)メチル基、トリ(4-シアノフェニル)メチル基、4-イソシアノベンチル基、シアナトフェニル基、4-イソシアナト-8-メチルフェニル基、チオシアナトフェニル基、チオイソシアナトフェニル基、4-ホルミル-2-エチルベンチル基、2-チオホルミルエチルフェニル基、エチルカルボキシルフェニル基、エチルチオカルボキシルベンチル基、4-グリシジルフェニルエチル基、2-ヒドロキシルフェニル基、3-ヒドロキシナフチル基、

特開平4-198303 (8)

ルカプトフェニル基、ヒドロベンゾキシルベンジ
ル基、アミノフェニル基、ジメチルアミノエチル
ベンジル基、4-エトロフェニル基、3-メチル
シフェニル基、4-ジ(4-エトロフェニル)フ
ェニルメチルメルカプトエチルフェニル基、トリ
(4-ニトロフェニル)メチル基、3, 5-ジメ
トキシフェニル基、フェノキシフェニル基、フェ
ノキシメチル基、エチルメルカプトフェニル基、
フェニルメルカプトベンジル基、プロモフェニル
基、トリフェニルメチルメルカプトエチルベンジ
ル基、2, 4-ジクロロベンジル基、トリ(4-
プロモフェニル)メチル基、トリ(4-クロロフ
ェニル)メチルメルカプトヘキシル基、イソプロ
ピルジアゾメチルフェニル基、トリフェニルメチ
ルメルカプトフェニル基、ビス(トリフェニルメ
チルメルカプト)フェニル基等]。

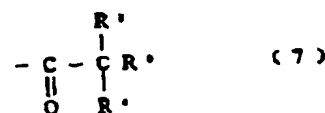
これらのR¹で示される基として①~④に例示し
たもののうち好ましいものは、下記(イ)~(ハ)で
ある。

(イ)①~④に例示したもののうち、カルボキシ

ル基、スルホニル基、スルホエウム基、無水カル
ボキシル基、グリオカルバセイル基、シアノ基、
イソシアナト基、ヒドロキシル基、アミノ基、エ
トロ基、ハロゲン、グリニル基、フェニル基、
ナフチル基、トリフェニルメチル基、トリフェ
ニルメチルメルカプト基の中から選ばれる一基以
上の置換基一個以上を有するもの。

(ロ)①~④に例示したもののうち、

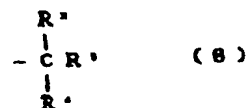
一般式



一般式

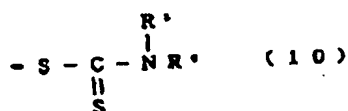


一般式



【上記各式中R¹, R², R³は各々、一般式(1)
中のR¹, R², R³と同様の基を表す】

または一般式



【式中R¹, R²は各々、一般式(10)中の
R¹, R²と同様の基を表す】

で示される基のうちいずれか一種以上の基、一
種以上の置換基により置換されたもの、特に好ま
しいものは、R¹, R², R³それぞれが、フェニ
ル基、ナフチル基、及びこれらのニトロ基、スル
ホニル基、スルホエウム基、シアノ基、カルボキ
シル基、カルボキシエウム基及びハロゲン原子の
中から選ばれる一種以上の置換基の一つ以上によ
り置換された、フェニル基もしくはナフチル基の
いずれかである場合。

(ハ)①または④に例示したもののうち、

一般式

【式中R¹, R², R³は各々、一般式(1)中の
R¹, R², R³と同様の基を表す】

で示される(置換)芳香族炭化水素であるもの、
特に好ましくはR¹, R², R³それぞれが、フェ
ニル基、ナフチル基、及びニトロ基、スルホニル
基、スルホエウム基、シアノ基、カルボキシル基、
カルボキシエウム基、及び、ハロゲン原子の中か
ら選ばれる一種以上の置換基の一つ以上により置
換された、フェニル基、もしくはナフチル基のい
ずれかである場合。

本発明において、一般式(1)~(9)中、R¹,
R², R³で示される(置換)芳香族炭化水素基は
1つだけ異なるかまたは全て異なっている場合も
ない。

R¹, R², R³で示される(置換)芳香族炭化水
素基を例示すると下記(イ)~(ハ)があげられる。

(イ)無置換芳香族炭化水素基(フェニル基、ナフ

特開平4-198303(7)

チル基、アントラニル基、ベンジル基、1-フェニルエチル基、4-フェニルブチル基等)。

(b)置換フェニル基(4-メチルフェニル基、3-イソプロピルフェニル基、4-フェニルフェニル基、4-カルボキシフェニル基、ジチオカルボキシフェニル基、4-スルホニルフェニル基、4-ナトリウムスルホエウムフェニル基、メチルカルボニルフェニル基、2-フェニルオキシカルボニルメチルフェニル基、カルバモイルフェニル基、4-シアノフェニル基、1, 4-ジシアノフェニル基、シアナトフェニル基、4-イソシアナト-3-メチルフェニル基、チオシアナトフェニル基、チオイソシアナトフェニル基、2-チオホルミルエチルフェニル基、エチルカルボニルフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、メルカプトフェニル基、アミノフェニル基、4-ニトロフェニル基、3-メトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、エチルメルカプトフェニル基、プロモフェニル基、イソプロピルシアゾメチルフェニル基等)。

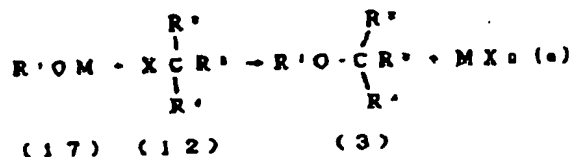
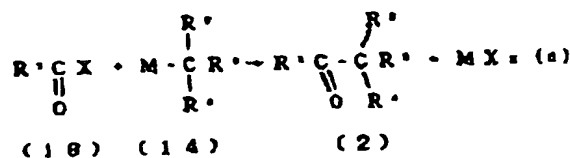
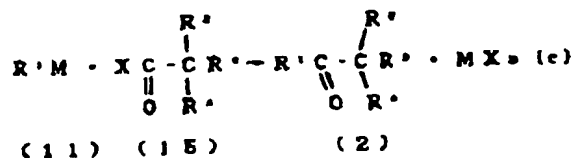
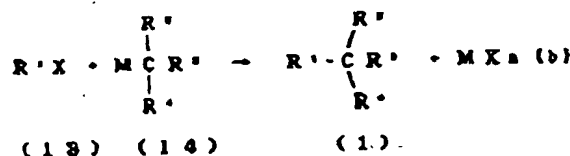
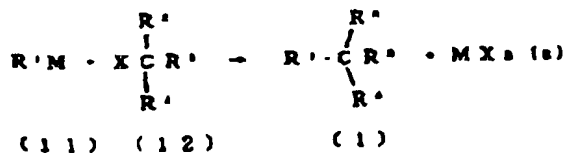
(c)置換ナフチル基(3-メチル-1-ナフチル基、8-カルボキシ-2-ナフチル基、5, 8-ジスルホニル-1-ナフチル基、8-ニトロ-1-ナフチル基等)。

(d)その他の芳香族炭化水素基(カルボキシベンジル基、ジチオカルボキシフェニルエチル基、4-スルホニルベンジル基、4-ナトリウムスルホニウムベンジル基、2-フェニルオキシカルボニルエチル基、クロロホルミルベンジル基、4-シアノベンジル基、4-ホルミル-2-エチルベンジル基、エチルカルボニルベンジル基、エチルチオカルボニルベンジル基、ヒドロホルミルベンジル基、ジメチルアミノエチルベンジル基、4-エトロベンジル基、フェノキシベンジル基、フェノキシメチル基、フェニルメルカプトメチル基、フェニルメルカプトベンジル基、2, 4-ジクロロベンジル基等)。

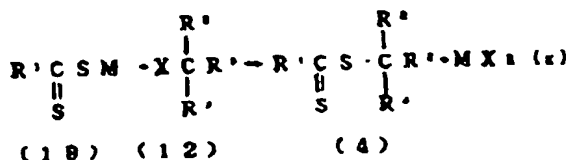
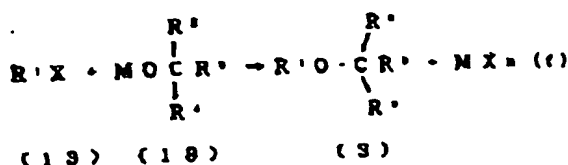
これらのうち好ましいものは、(a)のうちフェニル基、ナフチル基、並びに、置換フェニル基(b)及び置換ナフチル基(c)であり、特に好ましいものは、

フェニル基、ナフチル基、及び置換基、すなわちニトロ基、スルホニル基、スルホエウム基、シアノ基、カルボキシル基、カルボキシニウム基及びハロゲン原子の中から選ばれる一種以上の置換基の一つ以上で置換された、フェニル基もしくはナフチル基である。

ラジカル重合触媒[1]の代表的な合成法を例示すると、下記反応式(a)~(g)の方法があげられる。なお、各式においてR'~R'は一般式(1)中のR'-R'と同様であり、Xはハロゲン原子を表し、MはLi, Mg, Cd, Na, K, Al等の金属、nは1~3の整数を表す。



特開平4-198303(8)



(a)の方法では(11)と(12)との脱ハロゲン化金属反応、(b)の方法では(13)と(14)との脱ハロゲン化金属反応を各々行うことにより一般式(1)で示される本発明の開始剤[1]が得られる。

(c)の方法では(11)と(15)との脱ハロゲン化金属反応、(d)の方法では(18)と(14)との脱ハロゲン化金属反応を各々行うことにより一般式(2)で示される本発明の開始剤[1]が得られる。

キノリン、ヘプタリン、灯油、ジメチルカルムアミド等があげられる。

上記(a)、(b)の方法における反応条件は特に限定されず、原料の種類、使用される溶媒の種類、濃度等によって適宜変化する。例えば、重合温度は、通常、-80~250℃、好ましくは0~120℃であり、反応圧力は、通常、1~3気圧、好ましくは、1気圧である。反応時間は、通常、0.5~38時間、好ましくは、1~24時間である。反応濃度は、通常、1~90%、好ましくは、10~80%である。

高分子型ラジカル重合開始剤[3]は、種々の重合体から導かれる。重合体としては、①ポリオレフィン系重合体、②ポリビニル系重合体、③オレフィン-ビニル共重合体、④ポリアルキレンオキサイド系重合体、⑤ポリエーテル系重合体、⑥ポリアミド系重合体、⑦ポリイミド系重合体、⑧ポリウレタン系重合体、⑨ポリクレア系重合体等が例示される。

①ポリオレフィン系重合体としては、オレフィ

(a)の方法では(17)と(12)との脱ハロゲン化金属反応、(f)の方法では(13)と(18)との脱ハロゲン化金属反応を各々行うことにより一般式(3)で示される本発明の開始剤[1]が得られる。

(g)の方法では(19)と(12)との脱ハロゲン化金属反応を行うことにより一般式(4)で示される本発明の開始剤[1]が得られる。

各脱ハロゲン化金属反応は通常、塩基性溶媒中、あるいは塩基性触媒存在下、適当な有機溶媒中で行われる。塩基性溶媒の具体例としては、ピリジン、メチルピリジン、トリエチルアミン、ジメチルカルムアミド等があげられる。塩基性触媒の具体例としては、ジメチルピリジン、ジメチルアミノピリジン、DBU、DBN、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド等があげられる。適当な有機溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エタノール、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキ

ン系モノマーの単一、2元、または多元重合体及びそれらの変性物等があげられる。オレフィン系モノマーの具体例としては、エチレン、炭数3~30のオレフィン(プロピレン、ブテン、4-メチルペンテン-1、ヘプタリン、ノエン、イソオセチン、エイコセン等)、脂環式オレフィン(シクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘプテン、シクロオクタン、ノルボルネン、2-エチルノルボルネン等)、ジエン(ブタジエン、イソブレン、シクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン)等があげられる。

②ポリビニル系重合体としては、ビニル系モノマーの単一、2元、または多元重合体及びそれらの変性物等があげられる。ビニル系モノマーの具体例としては、スチレン、変性スチレン(ドースチレンスルホン酸ナトリウム、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン等)、(メタ)アクリロイル系含有モノマー[(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリ

特開平4-198303(9)

ル酸の炭素数1~30のアルコールによるエステル、(メタ)アクリル酸と炭素数1~30のアミンによるアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸及びヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのアルキレンオキシド(エチレンオキシド及び/またはプロピレンオキシド及び/またはステレンオキシド等)1~100モル付加物、N-ビニルピロリドン、マレイン酸系モノマー(無水マレイン酸、無水マレイン酸の炭素数1~30のアルコールによるハーフおよびジエステル、無水マレイン酸の炭素数1~30のアミンによるモノアミドおよびジアミドおよびイミド、酸化ビニル、酢酸ビニル、アリルアルコール、アリルアルコールのアルキレンオキシド1~100モル付加物、ジビニルベンゼン、ビニル(メタ)アクリレート等があげられる。

④オレフィン-ビニル共重合体としては、①で例示したオレフィン系モノマーと②で例示したビ

ニル系モノマーとの共重合体等があげられる。

⑤ポリアルキレンオキシド系重合体としては、アルキレンオキシド環の単一、2元、または多元重合体等及びそれらの変性物等があげられる。アルキレンオキシド環の具体例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ステレンオキシド、グリシジル(メタ)アクリレート、エピクロヒドリン、グリシトール、グリシジルエーテル類(ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのモノまたはジグリシジルエーテル)、ポリアトラメチレンオキシド等があげられる。

⑥ポリエステル系重合体としては、多価基酸と多価アルコールとによるポリエステルあるいは、カプロラクトンによるポリエステル等、及びそれらの変性物等があげられる。多価基酸の具体例としては、2価の酸(シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、ピロリン酸、セバシン酸、4-プロピル-2-ペンタン酸、マロン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、フタル酸、無水フタル酸、

テラフタル酸、テトラレンジカルボン酸、キノリン二酢酸等)及び/または3価以上の酸(グリセリン、1, 2, 3-ブタントリカルボン酸、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルビン酸等)があげられる。多価アルコールの具体例としては、2価のアルコール(エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタジオール、ヒドロキノン、ビスフェノールA等、およびこれらのアルキレンオキシド付加物、ポリブタジエンジオール、水酸化ポリブタジエンジオール、ポリイソブレンジオール、ポリステレンジオール等)及び/または3価以上のアルコール(グリセリン、トリグリシトール、ペンタエリスリトール、およびこれらのアルキレンオキシド付加物等)があげられる。カプロラクトンの具体例としては、γ-カプロラクタム、ε-カプロラクタム等があげられる。⑦ポリアミド系重合体としては、④で例示した多価基酸と多価アミンとによるポリアミド、あるいはカプロラクタムとによるポリアミド等、及びそれ

らの変性体等があげられる。多価アミンの具体例としては、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 4-ジアミノメチルベンゼン等があげられる。カプロラクタムの具体例としては、γ-カプロラクタム、ε-カプロラクタム等があげられる。

⑧ポリイミド系重合体としては、④で例示した多価アミンと一分子内に2個以上の酸無水物を有する化合物(無水ピロメリット酸等)とによるポリイミド等、及びそれらの変性体等があげられる。

⑨ポリウレタン系重合体としては、④で例示した多価アルコール及び/または⑤ポリアルキレンオキシド系重合体及び/または⑥ポリエステル系重合体等と、多価イソシアネートとによるポリウレタン等、及びそれらの変性体等があげられる。多価イソシアネートの具体例としては、2, 8-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 8-ヘキサレンジイソシ

特開平4-198303 (10)

アネート、1, 3, 5-ベンゼントリイソシアネート等があげられる。

④ポリウレア系重合体としては、③で例示した多価アミンと③で例示した多価イソシアネートによるポリウレア等があげられる。

これら重合体は、種々の官能基によって修飾あるいは、反応されることが可能である。これら重合体のうち好ましいものは、上記①～③のうち①ポリオレフィン系重合体、②ポリアルキレンオキソンド系重合体、③ポリエステル系重合体、④ポリアミド系重合体及び⑤ポリウレタン系重合体である。

これら重合体の重量平均分子量は重合体の種類によって変化するが、通常500-100万である。

高分子型ラジカル重合開始剤〔3〕の代表的な合成法としては、下記(イ)～(ト)の方法等を例示することができる。なお、各式において $R^1 \sim R^4$ は一般式(1)中の $R^1 \sim R^4$ と同様であり、Xはハロゲン原子を表し、MはLi, Mg, Cd,

によって重合した酸、二酸化炭素と反応させることによって実際にカルボン酸基を導入した重合体、及び種々の反応によってカルボン酸基を導入した重合体と反応させる方法等があげられる。反応によって重合体にカルボン酸基を導入する方法としては、⑥ポリビニル系重合体のうちの無水マレイン酸の共重合体を加水分解する方法、⑦ポリオレフィン系重合体に、ビニルモノマーのうちのカルボン酸基含有モノマーをグラフト付加する方法等があげられる。

-COOHを-COXに変換する方法としては例えば、ハロゲン化チオエーテルまたはリンハロゲン化合物と反応させる方法等があげられる。

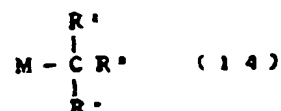
(イ)の方法によって一般式(7)で表される基を有する高分子型ラジカル重合開始剤〔3〕が得られる。

(ロ)末端及び/または側鎖に水酸基を有する重合体の水酸基を公知の方法で-OHに変換した酸、一般式

NB, K, Al等の金属を表す。

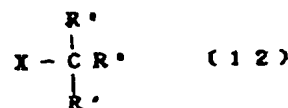
(イ)末端及び/または側鎖にカルボン酸基を有する重合体の-COOHを-COXに変換後、

一般式



で示される化合物と反応させる方法:

末端及び/または側鎖にカルボン酸基を有する重合体としては、例えば、上記重合体のうち、④ポリアルキレンオキソンド系重合体または⑤ポリエステル系重合体または⑥ポリウレタン系重合体と、多価金属との反応物、⑦ポリビニル系重合体のうちのカルボン酸基含有ビニルモノマー〔(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸の炭酸塩1-30のアルコールによるハーフエステル等〕の共重合体、リビングアニオン重合可能なビニルモノマー〔スチレン、メタル (メタ)アクリレート、ブタレン (メタ)アクリレート、アクリロニトリル、ブタジエン、イソブレン等〕をリビングアニオン重合



で示される化合物と反応させる方法:

末端及び/または側鎖に水酸基を有する重合体としては、例えば、上記重合体のうち、④ポリアルキレンオキソンド系重合体、⑤ポリエステル系重合体、⑥ポリウレタン系重合体および、⑦ポリビニル系重合体のうちの水酸基含有ビニルモノマー〔アリルアルコール、ヒドロキシエチル (メタ)アクリレート等〕の共重合体、リビングアニオン重合可能なビニルモノマー〔スチレン、メタル (メタ)アクリレート、ブタレン (メタ)アクリレート、アクリロニトリル、ブタジエン、イソブレン等〕をリビングアニオン重合によって重合した酸、酸塩またはエチレンオキソンド等と反応させることによって実際に水酸基を導入した重合体、及び種々の反応によって水酸基を導入した重合体と反応させる方法等があげられる。反応によって重合体に水酸基を導入する方法としては、⑥ポリビニル系重合体のうち

特開平 1-198303 (11)

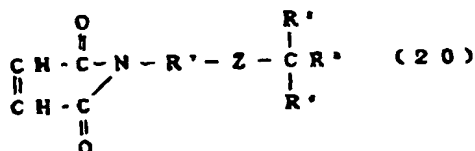
④ **ダリシヅル（メタ）アクリレート** または **酢酸ビ
ニル** 等の共重合体を加水分解する方法、⑤ **ポリビ
ニル系重合体** のうちの **カルボン酸含有モノマー**
〔**（メタ）アクリル酸**、**マレイン酸**等〕の共重合
体に **アルキレンオキッド** 等を付加する方法、⑥ **ポ
リオレフィン系重合体** に、**ビニル系モノマー** のう
ちの **水酸基含有モノマー** を **グラフト** 付加する方法
等があげられる。

本装置を公知の方法で-0Mに変換する方法としては、例えば、金属ナトリウム、金属リチウム、金属カリウムと反応させる方法等があげられる。

(ロ)の方法によって一般式(8)で表される基を有する高分子型ラジカル重合開始剤[3]が得られる。

(ハ) 二重結合含有重合体の二重結合に、

一體五



2. $Z \neq 0, C = 0, CSS$ のいふ場合)

で示される化合物を、パーオキシリ酸環境下、
ラジカル付加せる万能:

パーオキシド酸類としては、ベンゾイルパーオキシド、ジタミルパーオキシド、クターシャリブチルパーオキシド等があげられる。パーオキシド酸類の使用量は、一般式(20)で示される化合物に対して、通常0.01-6%、好ましくは0.1-3%である。

(ハ) 及び (ニ) の方法によって一般式 (7)
 — (9) で表される高重合する高分子塩ラジカル
 重合開始剤 [9] が得られる。

(カ) 末端／＼側鎖に水酸基を有する重合体の水酸基を-NO₂に取換した後、



【 R^1, R^2 は各々、一般式(10)中の R^1, R^2 と同等の基を有す】

と、應答せしむる所は：

④ 窒素及び／または銅に水素基を有する重合体

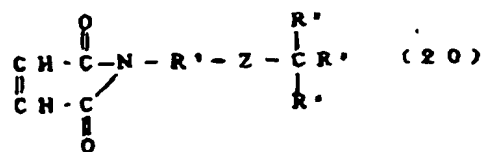
(R'は、脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、ZはO、C=O、CSSのいずれか)

で示される化合物を如何加合せる方眼:

二重結合含有重合体の具体例としては、上記重合体のうち、①ポリオレフィン系重合体のうちのポリブタジエン、ポリイソブレン、オレフィン系モノマーとジエン類との共重合体及び②ポリオレフィン系重合体の熱縮成体、③ポリエステル系重合体及び④ポリアミド系重合体及び⑤ポリウレタン系重合体のうち、不飽和二重結合を有する多環基酸（4-プロピル-2-ペンタン酸、マレイン酸、フマル酸等）を用いて合成されたもの等があげられる。

(二) ⑩-⑭のいずれかの重合体に、

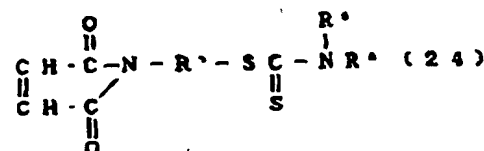
一式



(R'は、脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基)

としては、上記(ロ)で例示した重合体があるげられる。水酸基を一基に置換する方法としては、ハロゲン化水素と反応させる方法等があるげられる。

(ハ)二重組合會有重合体の2重組合に、

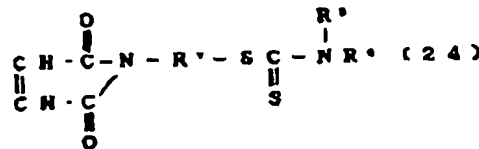


【R'は、脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、R⁰、R⁰は各々、一般式(10)中のR⁰、R⁰と同等の基を表す】

で置かれる化合物を、置換体の2置換体と断
定出来る方法:

二重結合含有重合体としては、上記(へ)が例示される。

(ト) ①-④のいずれかの集合体に、



特開平4-198303(12)

【R'は、無機酸塩化水素基または有機酸塩化水素基、R¹、R²は各々一般式(10)中のR¹、R²と同等の基を表す】

を、パーオキサイド触媒存在下、ラジカル付加させる方法:

パーオキサイド触媒としては、ベンゾイルパーオキサイド、ブタイルパーオキサイド、ブターシヤリブチルパーオキサイド等があげられる。パーオキサイド触媒の使用量は、一般式(20)で示される化合物に対して、通常0.01~5%, 好ましくは0.1~3%である。

(a)~(t)の方法によって一般式(10)で表される基を有する高分子型ラジカル重合開始剤【3】が得られる。

これら開始剤【3】を上記(i)~(a)に例示する方法で合成する際の反応条件は、特に限定されず、原料の種類、使用される溶媒の種類、温度等によって種々変化する。例えば、重合温度は、通常、-80~250℃、好ましくは0~180℃であり、反応圧力は、通常、1~3気圧、好ま

しくは、1気圧である。反応時間は、通常、0.5~36時間、好ましくは、1~12時間である。反応濃度は、通常、1~80%, 好ましくは、10~80%である。

本発明の方法【2】及び【4】におけるビニルモノマーとしてはラジカル重合可能なビニルモノマーであればよく、特に限定はない。この具体例としては、例えば、【3】を構成する重合体の項目で例示した、ビニル系モノマー及び、ブタジエン、インブレン等があげられる。これらビニルモノマーは単独でも2種以上併用して使用してもよい。

本発明の方法【2】及び【4】において、重合条件は特に限定されず、開始剤【1】または【3】の種類、使用量、ビニルモノマーの種類、使用量、必要に応じて使用される溶媒の種類等によって種々変化する。

重合開始剤【1】または【3】の使用量は所望する重合体の分子量等によって種々変化するが、通常モノマー1モルに対して、0.0001~

2000ミリモル、好ましくは、0.01~100ミリモルである。

重合温度は、通常-80~260℃、好ましくは50~180℃である。反応圧力は、通常0.1~3000気圧、好ましくは0.5~60気圧である。反応時間は、通常0.5~36時間、好ましくは1~12時間である。

溶媒は必要に応じて使用できる。該ビニルモノマーを溶媒としてバルクで行っても良い。溶媒を使用する場合、ビニルモノマーの濃度は使用するモノマーの種類、目的とする重合体の分子量、反応温度等により変化する。この濃度は通常、3~88%, 好ましくは、30~88%である。

必要により用いる溶媒の種類について特に限定はない。この具体例としては、通常使用される水系溶媒(水、水/メタノールあるいは水/イソプロピルアルコール混合系等)、炭化水素系溶媒(ヘプタン、シクロヘキサン、イソパラフィン、鉱物油、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタリン等)、塩素系溶媒(エチレンジクロリド、四

塩化炭素、クロロベンゼン、塩素化パラフィン等)等が挙げられる。これらの他、アルコール系溶媒(エタノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等)、エーテル系溶媒(ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル等)、ケトン系溶媒(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等)、エステル系溶媒(酢酸エチル、ジブチルアセレート等)、アミド系溶媒(アセトアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等)、スルホキシド系溶媒(ジメチルスルホキシド等)、酸性溶媒(酢酸、トリフルオロ酢酸、フェノール、安息香酸等)、塩基性溶媒(トリエチルアミン、ピリジン等)等も使用可能である。

重合方法についても特に限定はなく、均一系での重合及び、不均重合、乳化重合、懸濁重合、バール重合等も可能である。一単のビニルモノマーによる均一重合体を得ること、並びに2種以上の

特開平4-198303(18)

ビニルモノマーによるランダム共重合体及び、一
種のビニルモノマーを重合せしめた後に別のビニ
ルモノマーを重合させることによるブロック共重
合体を得ることもできる。上記開始剤【4】を製
造する際の条件で例示したものと同様の条件があ
げられる。

本発明の方法【2】において、一種のビニルモノ
マーを用いた場合、単重合体を含む重合体組成
成物が得られ、2種以上のビニルモノマーを同時
に用いた場合、ランダム共重合体を含む重合体組
成物が得られる。また、一種のビニルモノマーを
重合せしめた後に別のビニルモノマーを重合させ
ることによってビニルモノマーどうしのブロック
重合体を含む組成物が得られる。

本発明の方法【4】において、開始剤【3】の
うち、一般式(7)～(10)のいずれかで示さ
れる基を重合体の主鎖の末端のみに有するものか
らはブロック重合体を含む重合体組成物が得られ、
一般式(7)～(10)のいずれかで示される基
を重合体の側鎖に1個以上有するものからはグラ

フト共重合体を得られる。

本発明の方法【2】のうちの一種のビニルモノ
マーを重合せしめた後に別のビニルモノマーを重
合させる方法、及び本発明の方法【4】によって
得られる組成物は、ポリマー成分として、ブロッ
ク及び/またはグラフト体と、ブロック及び/ま
たはグラフト化反応にあずからなかったモノマー
の重合体から成っている。ただし、このモノ
マーは精製除去することもできる。従って本
組成物におけるポリマー成分中のブロック及び/
またはグラフト体の含量は、通常40～100%
であり、好ましくは70～100%である。ブロッ
ク及び/またはグラフト体の分子量は、特に制
限は無いが、通常500～200万、好ましくは、
100～50万である。

本組成物からブロック及び/またはグラフト重
合体の製品を取り出す場合の精製方法については
特に限定はなく、①塔剤への溶解性の差を利用し
た方法(塔剤抽出、塔剤沈殿、カラムクロマト等)
②分子重量差を利用した方法(分取ゲルパーミエ

ーション、蒸留析出等)等があげられる。

本組成物には、ポリマー成分以外に、種々の添
加剤を含んでいてもよい。塔剤としては、上記本発
明の方法【2】または【4】で例示した反応塔剤
等があげられる。塔剤の含量は、通常3～99%、
好ましくは、30～99%である。

なお、本組成物中、一般式(8)で示される基
を有するものは、ラジカル重合能を有しており、
本発明の開始剤【4】としても使用され得る。

本発明の開始剤【1】を用いてビニルモノマー
を重合させる方法【2】によると、従来の方法で
は得られなかった、分子量分布が狭い重合体を得
ること、重合体の主鎖または側鎖の末端に種々の
官能基を有する重合体を高収率で得ること、が可
能である。また、開始剤【1】のうち、一般式
(5)～(8)で示される基を3個以上有する開
始剤を用いると、高分子量の重合体を短時間で得
ること、スターポリマーを合成すること、が可能
である。

本発明の方法【2】のうちの一種のビニルモノ

マーを重合せしめた後に別のビニルモノマーを重
合させる方法、及び本発明の開始剤【3】を用い
てビニルモノマーを重合させる方法【4】により、
ブロック及び/またはグラフト重合体組成物を与
える。この場合、ブロック及び/またはグラフト
重合体を高収率で得ること、非相溶系セグメント
どうしのブロック及び/またはグラフト体を得る
こと、ができる。この場合、一般式(7)～
(10)で示される基を重合体の主鎖の末端のみに
有する開始剤【3】からはブロック共重合体か
得られ、一般式一般式(7)～(10)で示され
る基を重合体の側鎖に1個以上有する開始剤【3】
からはグラフト共重合体を得られる。特に、開始
剤【3】のうち、ポリビニル系重合体以外の重合
体に基づく開始剤を用いると、従来の方法では得
られなかった、多ビニル-ビニルブロック及び/
またはグラフト共重合体が高収率で得ることがで
きる。

【実施例】

以下、製造例及び実施例により本発明をさらに

特開平4-198303(14)

説明するが、本発明はこれに限定されない。以下において部は重量部を表し、%は重量%を表す。

製造例1

置換されたガラス製反応器に無水トルエン30部、塩化トリフェニルメチル5.8部を仕込み、重塩でブチルリチウムの15%ヘキサン溶液9部を約30分間で添加した。添加と共に白沈が生じた。添加後、1時間攪拌し、濾過によって白沈を除去し、濾液を水洗した後、トルエンと反応原料、副生成物を減圧留去することにより本発明の開始剤[1]であるブチルトリフェニルメチン(BuTPM)5.1部を得た。

製造例2

ブチルリチウムの15%ヘキサン溶液9部の代わりに、ベンジルマグネシウムブライド3.8部を加えたほかは製造例1と同様におこない、本発明の開始剤[1]であるベンジルトリフェニルメタン(BzTPM)5.2部を得た。

製造例3

ブチルリチウムの15%ヘキサン溶液9部の代

わりに、ブチルリチウムの15%ヘキサン溶液9部の代わりに、エチレンビスマグネシウムブライドのエチレンジクロリド15%溶液15.8部を加えたほかは製造例4と同様におこない、本発明の開始剤[1]であるビス(トリ(4-クロロフェニル)メチル)エチレン(BTCPE)8.5部を得た。

製造例7

置換されたガラス製反応器にトルエン30部、トリフェニル酢酸クロリド8.1部を仕込み、重塩でジブチルカルシウムの15%ヘキサン溶液14.3部を約30分間で添加した。添加と共に白沈が生じた。添加後、1時間攪拌し、濾過によって白沈を除去し、濾液を水洗した後、トルエンと反応原料、副生成物を減圧留去することにより本発明の開始剤[1]であるジブチルトリフェニルメチルケトン(BuTPMK)5.9部を得た。

製造例8

ジブチルカルシウムの15%ヘキサン溶液14.3部の代わりに、ジベンジルカルシウム

わりに、ジメチルオキサレート-2-ナトリウム15%ヘキサン溶液21部を加えたほかは製造例1と同様におこない、本発明の開始剤[1]であるジメチル-2-トリフェニルメチルオキサレート(MTPMO)8.5部を得た。

製造例4

塩化トリフェニルメチル5.8部の代わりに、塩化トリ(4-クロロフェニル)メチル7.5部を加えたほかは製造例1と同様におこない、本発明の開始剤[1]であるブチルトリ(4-クロロフェニル)メタン(BuTCPM)8.0部を得た。

製造例5

塩化トリフェニルメチル5.8部の代わりに、塩化トリ(4-ニトロフェニル)メチル8.5部を加えたほかは製造例2と同様におこない、本発明の開始剤[1]であるベンジルトリ(4-ニトロフェニル)メタン(BzTNPM)9.2部を得た。

製造例6

2.8部を加えたほかは製造例7と同様におこない、本発明の開始剤[1]であるベンジルトリフェニルメチルケトン(BzTPMK)8.8部を得た。

製造例9

ジブチルカルシウムの15%ヘキサン溶液14.3部の代わりに、ジ(メチルオキシカルボニルエチル)カルシウム2.9部を加えたほかは製造例7と同様におこない、本発明の開始剤[1]であるメチルオキシカルボニルエチルトリフェニルメチルケトン(OCTPMK)8.5部を得た。

製造例10

トリフェニル酢酸クロリド8.1部の代わりに、トリ(4-メトキシフェニル)酢酸クロリド7.9部を加えたほかは製造例7と同様におこない、本発明の開始剤[1]であるブチルトリ(4-メトキシフェニル)メチルケトン(BuTCPMK)8.7部を得た。

製造例11

ジブチルカルシウムの15%ヘキサン溶液

特開平4-198303(16)

14. 3部の代わりに、トリ(4-エトロフュエル)メタルマグネシウムプロミドの80%ジエチレンクロリド溶液32. 0部を加え、トリフュエル溶液クロリド6. 1部の代わりに、2-シアノ酢酸プロミド3. 0部を加えたほかは製造例7と同様におこない、本発明の開始剤【1】である2-シアノメタルトリ(4-エトロフュエル)メタルケトン(CENPMK)9. 9部を得た。

製造例12

2-シアノ酢酸プロミド3. 0部の代わりに、グルタル酸ジプロミド2. 8部を加えたほかは製造例11と同様におこない、本発明の開始剤【1】である1. 3-ビス[トリ(4-エトロフュエル)メタルカルダニル]プロパン(BTNPCP)9. 5部を得た。

製造例13

窒素置換されたガラス製反応器にトルエン80部、塩化トリフェニルメタル5. 8部を仕込み、一に原料混合後、ナトリウムフタレート15%THF溶液27. 7部を、室温で15分間で

(OETPME)8. 3部を得た。

製造例18

塩化トリフェニルメタル5. 8部の代わりに、塩化トリ(4-クロロフェニル)メタル7. 5部を加えたほかは製造例13と同様におこない、本発明の開始剤【1】であるフタシルトリ(4-クロロフェニル)メタルエーテル(DTCTPME)8. 0部を得た。

製造例17

塩化トリフェニルメタル5. 8部の代わりに、塩化トリ(4-エトロフュエル)メタル8. 5部を加えたほかは製造例14と同様におこない、本発明の開始剤【1】であるベンジルトリ(4-エトロフュエル)メタルエーテル(BTNPME)8. 2部を得た。

製造例18

ナトリウムベンジルアルコール15%THF溶液17. 3部の代わりに、ジナトリウムエチレンジリコラートの15%THF溶液1. 1部を加えたほかは製造例17と同様におこない、本発明

の開始剤【1】であるビス[トリ(4-エトロフュエル)メタル]エチレン(BTNPMO)7. 8部を得た。

製造例19

製造例14

ナトリウムフタレートの15%THF溶液27. 7部の代わりに、ナトリウムベンジルアルコール15%THF溶液17. 3部を加えたほかは製造例13と同様におこない、本発明の開始剤【1】であるベンジルトリフェニルメタルエーテル(BTPME)6. 0部を得た。

製造例15

ナトリウムフタレートの15%THF溶液27. 7部の代わりに、ナトリウムメタルオキシカルボニルエタラートの15%THF溶液18. 8部を加えたほかは製造例13と同様におこない、本発明の開始剤【1】であるメタルオキシカルボニルエタルトリフェニルメタルエーテル

の開始剤【1】であるビス[トリ(4-エトロフュエル)メタル]エチレン(BTNPMO)7. 8部を得た。

製造例19

窒素置換されたガラス製反応器にトルエン30部、塩化トリフェニルメタル5. 8部を仕込み、一に原料混合後、ナトリウムジチオラウリル酸5. 1部を加えた。白沈が生成した。1時間、室温で攪拌後、部油によって白沈を除去し、部油から油剤と原料とを減圧留置することにより本発明の開始剤【1】であるトリフェニルメタルジチオラウレート(TPMDL)8. 8部を得た。

製造例20

ナトリウムジチオラウリル酸5. 9部の代わりに、ナトリウムジチオ安息香酸3. 5部を加えたほかは製造例19と同様におこない、本発明の開始剤【1】であるトリフェニルメタルジチオ安息香酸エステル(TPMD8)5. 0部を得た。

製造例21

特開平4-198303 (16)

ナトリウム ジチオラウリル酸塩 5. 8 部の代
わりに、ナトリウム メチルオキシカルボニルエ
テルジチオ酢酸塩 3. 5 部を加えたほかは製造例
19 と同様におこない、本発明の開始剤 [1]
であるトリフェニルメチル メチルオキシカルボ
ニルエテルジチオ酢酸エステル (TPMMA)
3. 8 部を得た。

製造例 22

塩化トリフェニルメチル 5. 8 部の代わりに、
塩化トリ(4-クロロフェニル)メチル 7. 5 部
を加えたほかは製造例 19 と同様におこない、本
発明の開始剤 [1] であるトリ(4-クロロフェ
ニル)メチル ジチオラウリレート (TCPMD
L) 7. 1 部を得た。

製造例 23

塩化トリフェニルメチル 5. 8 部の代わりに、
塩化トリ(4-ニトロフェニル)メチル 8. 5 部
を加えたほかは製造例 20 と同様におこない、本
発明の開始剤 [1] であるトリ(4-ニトロフェ
ニル)メチル ジチオ安息香酸エステル (TNP

MDA) 8. 8 部を得た。

製造例 24

ナトリウム ジチオ安息香酸塩 3. 5 部の代わ
りに、ビス(ナトリウム ジチオカルボキシエッ
ム)エタンの 20% THF 溶液 8. 1 部を加えた
ほかは製造例 23 と同様におこない、本発明の始
動剤 [1] であるビス[トリ(4-ニトロフェニ
ル)メチル ジチオカルボキシエタム]
(BTNPCE) 8. 1 部を得た。

製造例 25

ポリプロピレングリコール(分子量 1000)
10 部をトルエン 30 部に溶解、脱水後、金属ナ
トリウム 0. 5 部を加えて、室温で 5 時間反応さ
せた。ここに、塩化トリフェニルメチル 11. 2
部を加え、5 時間反応させることにより、本発明
の開始剤 [3] であるトリフェニルメチル基含
有ポリプロピレングリコール (PGTO) 18 部
を得た。

製造例 26

アジピン酸とブタンジオールのポリエステルに

アジピン酸を反応させて得られた末端に -COO
H を有するポリエステル(分子量 2000) 10
部をトルエン 30 部に溶解後、塩化チオエチル 10
部を加え、50℃で 8 時間反応させた。100℃
で塩化チオエチルを行なった後、塩化トリ(4-
メチルフェニル)メチルカルボキウム 4. 4 部を加
え、室温で 5 時間反応させた。水洗、脱トルエン
により、本発明の開始剤 [3] であるトリ(4-
メチルフェニル)メチルカルボニル基含有ポリエ
ステル (EMTC) 14 部を得た。

製造例 27

末端に -OH を有する水酸ポリイソブレン(分
子量 2500) 10 部をトルエン 30 部に溶解後、
室温で臭化水素ガスを 500 ml/min. の速
度で 1 時間吹き込みながら攪拌した。減圧下、脱
水、脱臭化水素した後、ナトリウム トリ(4-
ナトリウム スルホエタムフェニル)メチレート
2. 9 部を加え、100℃で 2 時間反応させた。
水 10 部により水洗後、脱トルエンすることによ
り、本発明の開始剤 [3] であるトリ(4-ナ

トリウム スルホエタムフェニル)メチル基含有
水酸ポリイソブレン (IPSO) 12. 5 部を得
た。

製造例 28

アジピン酸とブタンジオールのポリエステル
(分子量 1000) とトリレンジイソシアネート
のポリウレタン(分子量 5000) 20 部をトル
エン 30 部に溶解後、室温で臭化水素ガスを 50
0 ml/min. の速度で 1 時間吹き込みながら 6
攪拌した。減圧下、脱水、脱臭化水素した後、金
属マグネシウム 0. 2 部を加えリフラスカ下 2
時間反応させた後、0℃で二酸化炭素 2. 0 部を
添加し 5 時間室温で反応させた。脱二酸化炭素後、
塩化トリ(4-クロロフェニル)メチル 3. 1 部
を加え室温で 2 時間反応後、脱トルエンすること
により、本発明の開始剤 [3] であるトリ(4-
クロロフェニル)メチルメルカプトチオカルボ
ニル基含有ポリウレタン (PUCTC) 24. 7 部
を得た。

製造例 29

昭和4-198303(17)

エチレン-プロピレンランダム共重合体(エチレン含量45%、分子量15万)10部をトルエン100部に加熱溶解後、真空シール下、トリフェニルメトキシエチルマレイミド2、8部と、ベンゾイルパーオキシド0.01部をトルエン10部に溶解した溶液を、110℃で1時間かけて調下した。さらに、トルエンリフラックス下、3時間攪拌し、反応液をメタノール中に注ぐことによって、本発明の開始剤【3】であるトリフェニルメトキシ基含有エチレン-プロピレン共重合体(EPTO)13.5部を得た。

製造例30

ポリプロピレングリコール(分子量1000)10部をトルエン30部に溶解後、真空で臭化水素ガスを500ml/min.の速度で1時間吹き込みながら攪拌した。減圧下、脱水、脱臭化水素した後、ジフェニルジチオカルバミン酸ナトリウム2.8部を加え、100℃で2時間反応させた。水10部により水分解、脱トルエンすることにより、本発明の開始剤【3】であるジフェニル

ジチオカルバミル基含有ポリプロピレングリコール(PGPC)11部を得た。

製造例31

エチレン-プロピレンランダム共重合体(エチレン含量45%、分子量15万)10部をトルエン100部に加熱溶解後、真空シール下、トリ(4-ニトロフェニル)メトキシエチルマレイミド2、8部と、ベンゾイルパーオキシド0.01部をトルエン10部に溶解した溶液を、110℃で1時間かけて調下した。さらに、トルエンリフラックス下、3時間攪拌し、反応液をメタノール中に注ぐことによって、本発明の開始剤【3】であるトリ(4-ニトロフェニル)メトキシ基含有エチレン-プロピレン共重合体(EPNPO)13.3部を得た。

製造例32

トリ(4-ニトロフェニル)メトキシエチルマレイミド2、8部の代わりに、トリ(4-クロロフェニル)メチルカルボニルプロピルマレイミド2、8部を用いた場合は製造例31と同様に行い、

本発明の開始剤【3】であるトリ(4-クロロフェニル)メチルカルボニル基含有エチレン-プロピレン共重合体(EPCPC)13.8部を得た。

製造例33

トリ(4-ニトロフェニル)メトキシエチルマレイミド2、8部の代わりに、ジシクロヘキシルジチオカルバミルエチルマレイミド2、8部を用いた場合は製造例31と同様に行い、ジシクロヘキシルジチオカルバミル基を側鎖に有するエチレン-プロピレン共重合体(EPOCHTC)

13.5部を得た。

実施例1~24

表1、2に示す各実施例のとおり、製造例1~24で製造した各化合物を本発明のラジカル重合開始剤として用いた。又、表1、2に示す各実施例のとおり、ビニル系モノマーとして、スチレン(S1)またはメタクリル酸メチル(MMA)を各々用いた。各実施例とも、ビニル系モノマー1g中に各開始剤0.5ミリモルを溶解置換されたガラス瓶反応器におえた。次いで反応器内を脱気

後、真空シール下、80℃で8時間各々重合反応させた。この重合反応後、各反応液をメタノール中に注ぐことによってポリマーを単離した。

得られた各ポリマーの収率、GPCにより求めた重量分子重(重)及び分子重分布(重/重)を表1に示す。なお、NMRにより、いずれのポリマーにも本発明の各重合開始剤の残基が確認された。

特開平4-198303(18)

表 1

実施 例	ビニル系 モノマー	95'99重 合開始剤	収率 (%)	η_{sp} 10 ⁻³	η_{sp} /c
1	St	BzTPA	18	27	1.8
2	MMA	BzTPA	18	35	1.5
3	St	BTPBO	24	35	1.5
4	MMA	BUTCPH	43	188	1.8
5	St	BzTPPH	25	28	1.8
6	MMA	BTCPHE	48	370	1.8
7	St	BzTPHE	28	47	1.8
8	MMA	BzTPHE	32	65	1.8
9	St	OCTPHE	39	55	1.8
10	MMA	BTCPHE	48	422	2.0
11	St	CENPHK	38	59	2.0
12	MMA	BTCPCF	82	488	2.2
13	St	DTPE	13	20	1.8
14	MMA	BTPE	23	35	1.8
15	St	OETPHE	18	25	1.5

表 2

実施 例	ビニル系 モノマー	95'99重 合開始剤	収率 (%)	η_{sp} 10 ⁻³	η_{sp} /c
16	St	DTCDHE	30	102	1.6
17	MMA	BTAPHE	28	50	1.8
18	St	BTAPHO	52	175	1.7
19	MMA	TPHDL	24	28	1.7
20	St	TPHOB	38	67	1.9
21	MMA	TPHODA	38	36	1.4
22	St	YCPHDL	45	225	1.9
23	MMA	THPHDA	31	59	1.8
24	St	BTAPCE	88	285	2.0

実施例 25～37

表 3 に示す各実施例のとおり、製造例 25～34 で製造したラジカル重合性官能基を有する重合体及び、実施例 8、12、18、24 で得られた重合体（順に、NPM-MMA、PCP-MM

A、PMO-St及びPCE-Stと略記）を用いた。また、表 3 に示す各実施例のとおり、ビニル系モノマーとして、ステレン（St）またはメタクリル酸メチル（MMA）を用いた。各実施例とも、トルエン 50% 中、ビニル系モノマー 1 モルにラジカル重合性官能基を有する重合体を、その官能基がもたらす重合性になる量だけ、製造例 25 で得られたガラス反応器に加えて脱気後、真空シール下、80℃で 8 時間重合反応させた。この重合反応後、各反応液をメタノール中に注ぐことによってポリマーを分離した。

得られたブロック及び/またはグラフト重合体（実施例 26～28、30 及び 34～37 では A-B-A ブロック体、実施例 27 ではブロック/グラフト体、実施例 29 及び 31～33 ではグラフト体）の、GPC により求めた重量平均分子量（ η_{sp} ）、及び分子重分布（ η_{sp}/c ）、等分分割によって求めたブロック及び/またはグラフト体の含有百分率（ブロック率）を表 3 に示す。

表 3

実施 例	ビニル系 モノマー	95'99重 合開始剤	η_{sp} 10 ⁻³	η_{sp} /c	7'29 率
25	St	PGTO	2.5	1.8	55
26	MMA	EATC	3.8	3.9	85
27	St	IPSO	4.8	3.2	88
28	MMA	PACTC	11	4.5	87
29	St	EPTO	230	8.8	87
30	St	PCPC	1.8	1.8	88
31	MMA	EPHPO	120	9.5	78
32	St	EPCPC	240	7.8	88
33	MMA	EPCATC	285	7.8	88
34	St	PHE-MMA	565	2.3	78
35	St	PCP-MMA	502	2.8	78
36	MMA	PHO-St	275	2.3	78
37	MMA	PCE-St	425	2.2	80

